

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/000946 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/24, C08G 63/91, C08J 9/04, C08K 3/34, C08L 67/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009300
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-184804 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 〇 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 拓磨 (YANO, Takuma). 上田 一恵 (UEDA, Kazue). 松岡 文夫 (MATSUOKA, Fumio). 松本 達也 (MATSUMOTO, Tatsuya).
- (74) 代理人: 森本 義弘 (MORIMOTO, Yoshihiro); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 1 〇 番 1 〇 号 西本町全日空ビル 4 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, MOLDED ARTICLE AND FOAMED ARTICLE COMPRISING THE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、前記樹脂組成物からなる成形体及び発泡体

(57) Abstract: An aliphatic polyester resin composition, wherein a biodegradable polyester resin (A) comprising  $\alpha$ - and/or  $\beta$ -hydroxycarboxylic acid unit as a primary component is crosslinked by one or more crosslinking agents (B) selected from among (meth)acrylate compounds and polyvalent isocyanate compounds, and also some or all of the carboxyl groups are blocked by a terminal blocking agent (C) in an amount of 0.01 to 20 parts by mass relative to 100 parts by mass of the resin (A). The aliphatic polyester resin composition is excellent in heat resistance and in formability and also exhibits excellent resistance to hydrolysis.

(57) 要約:

耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。 $\alpha$ -及び/または $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂 (A) が、(メタ)アクリル酸エステル化合物と多価イソシアネート化合物とから選ばれる 1 種以上の架橋剤 (B) により架橋されており、さらに、樹脂 (A) のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 ~ 20 質量部の末端封鎖剤 (C) により封鎖されている。



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、前記樹脂組成物からなる成形体及び発泡体

## 5 技術分野

本発明は脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、前記樹脂組成物からなる成形体及び発泡体に関し、特に、生分解性ポリエステル樹脂が架橋され、さらにそのカルボキシル末端の少なくとも一部が封鎖されていることにより、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた、脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、前記樹脂組成物からなる成形体及び発泡体に関する。

## 背景技術

- ポリ乳酸は、他の生分解性樹脂と比較して $T_g$ （ガラス転移温度）が高く耐熱性に優れる反面、 $T_g$ 以上の温度域での耐熱性は必ずしも高いとはいえない。また、結晶化速度が遅いことから、射出成形時の成形サイクルを長くする必要があり、また熔融粘度が低いため成形条件の制約が大きく、このため成形時における生産性が高いとは言えない。
- 耐熱性や生産性を向上させるために、先に、本出願人は、生分解性ポリエステルに（メタ）アクリル酸エステル化合物や多価イソシアネート化合物を添加して架橋することを、JP-A-2003-128901や、JP-A-2003-238789において提案し、また、層状珪酸塩との併用をJP-A-2003-147182で提案した。

一方、JP-A-2001-261797には、ポリ乳酸のカルボキシル末端を特定のカルボジイミド化合物で封鎖することで、耐熱性と耐加水分解性を向上させる技術が開示されている。

しかしながら、ポリ乳酸の耐熱性や成形性は架橋と層状珪酸塩の  
5 添加によって向上されるものの、長期保存や過酷な湿熱下での使用を行う際には、樹脂の加水分解によって物性が保持されず、このような条件下での実用性は十分とは言えなかった。

また、JP-A-2001-261797の発明のように、単に  
10 ポリ乳酸の末端をカルボジイミド化合物で封鎖しただけでは、射出、発泡、ブロー等の成形体としては不向きであった。

#### 発明の開示

本発明は、上記の様な問題点を解消するものであり、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれにより得られる成形体を提供すること  
15 を目的とする。

本発明者らは、生分解性脂肪族ポリエステル樹脂において、架橋と末端基封鎖とを併用することによってはじめて上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

20 すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1)  $\alpha$ -及び/または $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂(A)が、(メタ)アクリル酸エステル化合物と多価イソシアネート化合物とから選ばれる1種以上の架橋剤(B)により架橋されており、さらに、この樹脂のカルボキシル  
25 基の一部または全部が、樹脂(A)100質量部に対して0.01

～20質量部の末端封鎖剤（C）により封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

（2）末端封鎖剤（C）が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物より選ばれる1種以上の化合物である（1）の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

（3）生分解性ポリエステル樹脂（A）100質量部あたり、架橋剤（B）が0.01～10質量部配合されている（1）の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

10 （4）生分解性ポリエステル樹脂（A）が、L-乳酸単位、D-乳酸単位又はこれらの共重合体あるいは混合物を主体とするものであることを特徴とする（1）の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

（5）生分解性ポリエステル樹脂（A）100質量部あたり、層状珪酸塩を0.05～30質量部含むものである（1）の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

（6）（1）の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を製造するための方法であって、生分解性ポリエステル樹脂（A）と末端封鎖剤（C）とを混合し、次いで、この混合物に架橋剤（B）を混合することを特徴とする。

20 （7）（1）～（5）のいずれかの脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなる成形体または発泡体。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明にもとづき結晶化速度指数を求めるための結晶化度（ $\theta$ ）と時間（分）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂（A）は、 $\alpha$ -及び／  
5 又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とするものである。 $\alpha$ -  
及び／又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位の例としては、L-乳酸、  
D-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉  
草酸、3-ヒドロキシカプロン酸が挙げられ、なかでも、工業的に  
10 物であることが好ましい。

したがって、本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂（A）と  
しては、ポリ（L-及び／又はD-乳酸）、ポリ（グリコール酸）、  
ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）、ポリ（3-ヒドロキシ吉草酸）、ポリ  
（3-ヒドロキシカプロン酸）、これらの共重合体または混合物であ  
15 る。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いた成形体の機械的  
強度や耐熱性の観点から、生分解性ポリエステル樹脂（A）中の $\alpha$ -  
及び／又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位の含有率は、50モ  
ル％以上であることが好ましく、さらに好ましくは60モル％以上、  
20 もっとも好ましくは75モル％以上である。また、生分解性ポリエ  
ステル樹脂（A）の融点は120℃以上であることが好ましく、1  
50℃以上であることがさらに好ましい。この融点は、ヒドロキシ  
カルボン酸単位の種類や含有率を適宜選択することによって、制御  
することができる。

25 生分解性ポリエステル樹脂（A）は、公知の熔融重合法により、

さらに必要に応じて固相重合法を併用して、製造される。また、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)等については微生物による生産も可能である。

さらに、生分解性ポリエステル樹脂(A)には、主たる構成成分であるポリ( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸)の耐熱性を損ねない範囲で、必要に応じて他の生分解性樹脂成分を共重合ないしは混合することができる。その例としては、ポリ(エチレンサクシネート)やポリ(ブチレンサクシネート)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ( $\epsilon$ -カプロラク톤)に代表されるポリ( $\omega$ -ヒドロキシアルカノエート)、さらに芳香族成分を含んでいても生分解を示すポリ(ブチレンサクシネート-c-o-ブチレンテレフタレート)や、(ブチレンアジペート-c-o-ブチレンテレフタレート)、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、デンプン等の多糖類等が挙げられる。また、  
15 本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、非生分解性樹脂成分が共重合または混合されていても構わない。

生分解性ポリエステル樹脂の分子量は、特に制限はないが、重量平均分子量が5万以上100万以下であることが好ましく、8万以上100万以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量が5  
20 万未満である場合には樹脂組成物の熔融粘度が低すぎ、逆に100万を超える場合には樹脂組成物の成形性が低下する。

生分解性ポリエステル樹脂(A)を架橋するために用いられる架橋剤(B)は、(メタ)アクリル酸エステル化合物及び多価イソシアネート化合物から1種以上選んで使用される。(メタ)アクリル酸エ  
25 ステル化合物と多価イソシアネート化合物とを組み合わせ使用し

てもよい。

(メタ) アクリル酸エステル化合物としては、生分解性ポリエステル樹脂 (A) との反応性が高く、モノマーが残りやすく、樹脂への着色も少ないことから、分子内に 2 個以上の (メタ) アクリル基

5 有するか、又は 1 個以上の (メタ) アクリル基と 1 個以上のグリシジル基もしくはビニル基を有する化合物が好ましい。具体的には、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリロキシポリエチレ

10 ングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール

15 ジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、  
(これらのアルキレングリコール部が様々な長さのアルキレンの共重合体であっても構わない)、ブタンジオールメタクリレート、ブタンジオールアクリレート等が挙げられる。中でも、安全性や反応性の理由から、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレング

20 リコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート等が好ましい。

多価イソシアネート化合物としては、生分解性ポリエステル樹脂 (A) との反応性が高くモノマーが残りやすい化合物が好ましい。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシ

25 アネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソ



シアネート、ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、多価イソシアネート修飾したポリエステル、多価イソシアネート修飾したポリ（メタ）アクリル酸化合物、多価アルコールに多価イソシアネート修飾した化合物等及びそれらの混和物が挙げられる。中でも、安全性や反応性の理由から、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が好ましい。

上記した架橋剤（B）の配合量は、その総量を、生分解性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して0.01～10質量部とすることが好ましく、より好ましくは0.01～5質量部、さらに好ましくは0.01～1質量部である。0.01質量部未満では、本発明の目的とする耐熱性、成形性が得られない。10質量部を超える場合には、架橋の度合いが強すぎて、操作性に支障が出ることもある。

架橋剤（B）として多価イソシアネート化合物を用いる場合には、配合量が5質量部を超えると、未反応のイソシアネート化合物が蒸気となって発生するなど操作性、安全性に支障が出たり、逆に再加熱した場合に分子量が低下することがある。このため、配合量を、生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して5質量部以下とすることが好ましい。

架橋剤（B）による架橋をおこなうための方法は、特に限定されないが、生分解性ポリエステル樹脂（A）と架橋剤（B）とを熔融混練する方法がもっとも簡便である。生分解性ポリエステル樹脂（A）に架橋剤（B）を熔融混練する際には、架橋助剤として過酸化物を添加すると、架橋度合いを高めることができるため好ましい。過酸化物としては、樹脂への分散性が良好である有機過酸化物が好

ましい。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）トリメチルシクロヘキサン、ビス（ブチルパーオキシ）メチルシクロドデカン、ブチルビス（ブチルパーオキシ）パレレート、ジクミルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート、ジ  
5 ブチルパーオキサイド、ビス（ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジメチルジ（ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジメチルジ（ブチルパーオキシ）ヘキシン、ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。この過酸化物の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂（A）  
10 100質量部に対して0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。0.1質量部未満では架橋度合いを高める効果が低く、10質量部を超える場合には、コスト面で好ましくない。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、生分解性ポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基の一部または全部が末端封鎖剤（C）により封鎖されている必要がある。末端封鎖の度合いは、用途に応じて調整すればよく、特に限定されない。しかし、末端封鎖前の樹脂（A）  
15 のカルボキシル末端量の20%以上が封鎖されれば好ましく、さらに好ましくは50%以上、最も好ましくは90%以上である。

生分解性ポリエステル樹脂（A）のカルボキシル末端を封鎖する方法として、樹脂の重合時に重合系内に脂肪族アルコールやアミド化合物等の縮合反応型の末端封鎖剤を適量添加して減圧下で脱水縮合反応させるなどしてカルボキシル末端を封鎖する方法を挙げることができる。しかしながら、樹脂の重合度のコントロールがしやすいという点から、重合反応終了時に、または重合後の樹脂を再溶融  
20 させた時に、付加反応型の末端封鎖剤を添加することが好ましい。

付加反応型の末端封鎖剤としては、カルボジイミド化合物、エボキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物から選ばれる1種以上の化合物が好ましい。

カルボジイミド化合物の具体例としては、N, N'-ジ-2, 6-  
5 ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-orthoトリ  
ルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-  
ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジメチ  
ルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカ  
ルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジ-tert.-ブチルフェ  
10 ニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、  
N, N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-  
p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ヒドロキシ  
フェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイ  
ミド、N, N'-ジ-p-トリイルカルボジイミド、p-フェニレン  
15 -ビス-ジ-orthoトリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス  
-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシ  
クロヘキシルカルボジイミド、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカ  
ルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、N,  
N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカ  
20 ルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-  
オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-  
N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイ  
ミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-  
-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-エチルフェニ  
25 ルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソプロピルフェニルカルボ

ジイミド、N, N'-ジ-*p*-イソプロピルフェニルカルボジイミド、  
N, N'-ジ-*o*-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-  
-*p*-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-  
ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-エチル-6-  
5 イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-イソブチ  
ル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,  
4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 4,  
6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,  
4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピル  
10 カルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジ  
イミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカル  
ボジイミド、ジ- $\beta$ -ナフチルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカ  
ルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられる。さら  
にこれらの化合物の重合体を挙げることもできる。これらカルボジ  
15 イミド化合物は単独で使用してもよいが2種以上を組み合わせ使用  
してもよい。本発明では芳香族カルボジイミド、特にN, N'-ジ-  
2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、およびこれら  
化合物の重合体（重合度は2～20程度が望ましい）が望ましく用  
いられるほか、シクロヘキサン環等の飽和環状構造を有したカルボ  
20 ジイミド化合物、特に4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイ  
ミド、およびこれらの化合物の重合体（重合度は2～20程度が望  
ましい）が特に好ましく用いられる。

エポキシ化合物の具体例は、N-グリシジルフタルイミド、N-  
グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-  
25 ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、

N-グリシジル-3, 6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3, 4, 5, 6-テトラブロムフタルイミド、N-グリシジル-4-n-ブチル-5-ブロムフタルイミド、N-グリシジルサクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジлмаレインイミド、N-グリシジル- $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメチルサクシンイミド、N-グリシジル- $\alpha$ -エチルサクシンイミド、N-グリシジル- $\alpha$ -プロピルサクシンイミド、N-グリシジلبエンズアミド、N-グリシジル-p-メチルベンズアミド、N-グリシジлнаフトアミド、N-グリシジルステラミド、N-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、オルソフェニルフェニルグリシジリエーテル、2-メチルオクチルグリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテル、3-(2-キセニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、アリルグリシジリエーテル、ブチルグリシジリエーテル、ラウリルグリシジリエーテル、ベンジルグリシジリエーテル、シクロヘキシルグリシジリエーテル、 $\alpha$ -クレシルグリシジリエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジリエーテル、メタクリル酸グリシジリエーテル、エチレンオキサ

イド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、オクチレンオキサイド、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル等が挙げられる。さらには、テレフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジメチルジグリシジルエステル、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、  
10 テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジル  
15 エーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、  
20 ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステル樹脂のカルボキシル末端を封鎖すればよいが、反応性の点でエチレンオキサイド、プロピレンオキ  
25 サイド、フェニルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェニルグ

リシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、  
N-グリシジルフタルイミド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、  
レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグ  
リシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、  
5 エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコー  
ルジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジル  
エーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が好  
ましい。

オキサゾリン化合物の具体例としては、2-メトキシ-2-オキ  
10 サゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2  
-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチル  
オキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリ  
ン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ  
-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-  
15 デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2  
-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、  
2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2  
-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フ  
エノキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、  
20 2-o-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-プロピル  
フェノキシ-2-オキサゾリン、2-o-フェニルフェノキシ-2  
-オキサゾリン、2-m-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、  
2-m-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-p-フェニ  
ルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、  
25 2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、

2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、  
2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリ  
ン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾ  
リン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-  
5 オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリ  
ル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-  
クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、  
2-*o*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-プロピルフ  
ェニル-2-オキサゾリン、2-*o*-フェニルフェニル-2-オキ  
10 サゾリン、2-*m*-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-*m*-  
プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-*p*-フェニルフェニル  
-2-オキサゾリン等が挙げられる。さらには、2, 2'-ビス(2  
-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、  
2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'  
15 -ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'  
-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-  
2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリ  
ン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'  
-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-  
20 シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ベンジ  
ル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェニレンビス(2-オキ  
サゾリン)、2, 2'-*m*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,  
2'-*o*-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェ  
ニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*p*-フェ  
25 ニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-*m*



ーフェニレンビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-  
ーフェニレンビス (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,  
2'-エチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン  
ビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス (2-オ  
5 キサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス (2-オキサゾリン)、  
2, 2'-デカメチレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレ  
ンビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレ  
ンビス (4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-  
ージフェノキシエタンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロ  
10 ヘキシレンビス (2-オキサゾリン)、2, 2'-ジフェニレンビス  
(2-オキサゾリン) 等が挙げられる。

さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサ  
ゾリン化合物、例えばスチレン・2-イソプロペニル-2-オキサ  
ゾリン共重合体等が挙げられる。これらのオキサゾリン化合物の中  
15 から1種または2種以上の化合物を任意に選択して生分解性ポリエ  
ステル樹脂 (A) のカルボキシル末端を封鎖すればよい。耐熱性お  
よび反応性や生分解性ポリエステル樹脂 (A) との親和性の点で2,  
2'-m-フェニレンビス (2-オキサゾリン) や2, 2'-p-フェ  
ニレンビス (2-オキサゾリン) が好ましい。

20 オキサジン化合物の具体例は、2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ  
-4H-1, 3-オキサジン、2-エトキシ-5, 6-ジヒドロ-  
4H-1, 3-オキサジン、2-プロポキシ-5, 6-ジヒドロ-  
4H-1, 3-オキサジン、2-ブトキシ-5, 6-ジヒドロ-4  
H-1, 3-オキサジン、2-ペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ  
25 -4H-1, 3-オキサジン、2-ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒ

ドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-ヘプチルオキシ-5, 6-  
ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-オクチルオキシ-5,  
6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-ノニルオキシ-5,  
6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-デシルオキシ-5,  
5 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-シクロペンチルオ  
キシ-5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、2-シクロ  
ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、  
2-アリルオキシ-5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン、  
2-メタアリルオキシ-5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサ  
10 ジン、2-クロチルオキシ-5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オ  
キサジン等が挙げられる。さらには、2, 2'-ビス (5, 6-ジヒ  
ドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス (5,  
6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビ  
ス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プ  
15 ロピレンビス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2,  
2'-ブチレンビス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、  
2, 2'-ヘキサメチレンビス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-  
オキサジン)、2, 2'-p-フェニレンビス (5, 6-ジヒドロー  
4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-m-フェニレンビス (5,  
20 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ナフチレン  
ビス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-  
P, P'-ジフェニレンビス (5, 6-ジヒドロー 4 H-1, 3-オ  
キサジン) 等が挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー  
単位として含むポリオキサジン化合物等が挙げられる。これらのオ  
25 キサジン化合物の中から 1 種または 2 種以上の化合物を任意に選択

して、ポリ乳酸等の生分解性ポリエステル樹脂（Ａ）のカルボキシル末端を封鎖すればよい。

アジリジン化合物の具体的な例としては、モノ、ビスあるいはポリイソシアネート化合物とエチレンイミンとの付加反応物等が挙げ  
5 られる。

末端封鎖剤（Ｃ）の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂（Ａ）  
100質量部に対して0.01～20質量部であることが必要で、  
好ましくは0.05～10質量部、さらに好ましくは、0.5～8  
質量部である。0.01質量部未満では、本発明の目的とする耐加  
10 水分分解性が得られない。反対に、20質量部を超えて用いることは、  
効果的ではなく、コスト面で好ましくない。

本発明における脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、生分解性ポリ  
エステル樹脂（Ａ）、架橋剤（Ｂ）、および末端封鎖剤（Ｃ）を、一  
般的な押出機、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブ  
15 ラベンダー等を用いて熔融混練することにより製造することができる。  
このとき、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併  
用することも効果的である。混練状態をよくするためには二軸押出  
機を使用することが好ましい。

本発明においては、生分解性ポリエステル樹脂（Ａ）に対して、  
20 先に末端封鎖剤（Ｃ）を添加して混練しておき、後から架橋剤（Ｂ）  
を添加するように混練することが好ましい。このような順序で（Ｂ）、  
（Ｃ）成分を配合することで、効果的に耐加水分解性能を付与する  
ことができる。したがって、たとえば、生分解性ポリエステル樹脂  
（Ａ）と末端封鎖剤（Ｃ）とを押出機の主供給口に供給したのち、  
25 押出機の途中から架橋剤（Ｂ）を添加する方法や、生分解性ポリエ

5     ステル樹脂（A）を押出機の主供給口に供給したのち、押出機の途中の第一添加口（主供給口に最も近い添加口）から末端封鎖剤（C）を添加し、第二添加口以降の添加口から架橋剤（B）を添加する方法等が好ましい。また、すでに末端封鎖された生分解性ポリエステル樹脂（A）と架橋剤（B）とを押出機に供給したうえで、両者を混練してもよい。

各原料を押出機に供給する際には、原料を単にドライブレンドしてもよいし、粉体フィーダー、加圧ポンプ等、公知の移送手段を適宜用いてもよい。

10     本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、層状珪酸塩（D）を配合することで樹脂の成形性をさらに向上することができる。層状珪酸塩としては、天然品であっても合成品であってもよい。合成品の製法としては、熔融法、インターカレーション法、水熱法等が挙げられるが、いずれの方法で合成されたものであってもよい。好  
15     ましい層状珪酸塩として、スメクタイト、パーミキュライト、膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト等が挙げられる。これら  
20     の層状珪酸塩の中でも、モンモリロナイト、Na型フッ素四ケイ素雲母が好ましい。なお、カチオン交換容量としては25～200 meq/100gであることが好ましい。

層状珪酸塩（D）の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して0.05～30質量部であることが好ましい。  
25     0.1～15質量部であることがさらに好ましく、0.5～10質量

部であることがいっそう好ましい。0.05質量部未満では耐熱性、成形性の向上がみられない。反対に30質量部を超えた場合には、樹脂中への微分散が困難となり、樹脂の靱性が低下しやすくなる。

- 層状珪酸塩(D)は、予め有機カチオン処理しておくことが好ましい。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミンのプロトン化物、4級アンモニウム、有機ホスホニウム等が挙げられる。1級アミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等が挙げられる。2級アミンとしては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン等が挙げられる。
- 3級アミンとしては、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミン等が挙げられる。4級アンモニウムとしては、テトラエチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム、メチルドデシルビス(ポリエチレングリコール)アンモニウム、メチルジエチル(ポリプロピレングリコール)アンモニウム等が挙げられる。さらに、有機ホスホニウムとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらのカチオンは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- また、層状珪酸塩を上記有機カチオンで処理する方法としては、

まず層状珪酸塩を水又はアルコール中に分散させ、ここへ上記有機カチオンを塩の形で添加して攪拌混合することにより、層状珪酸塩の無機イオンを有機カチオンイオンとイオン交換させた後、濾別、洗浄、乾燥する方法が挙げられる。

- 5 本発明では、層状珪酸塩（D）を用いる場合において、生分解性ポリエステル樹脂（A）中におけるその分散性を向上させるためには、分散性向上剤として、アルキレンオキシドやヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物を添加してもよい。これらは生分解性ポリ
- 10 酸塩の層間に挿入されやすいため、樹脂中の層状珪酸塩の分散性を向上させることができる。アルキレンオキシドの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物としては、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ（ $\epsilon$ -カプロラクトン）等が挙げられる。ま
- 15 た、ヒドロキシカルボン酸単位を有する化合物は、その末端のカルボキシル基が水酸基に置換された、例えば、ポリカプロラクトンジオールのような化合物でもよい。このような分散性向上剤として用
- 20 いる化合物の数平均分子量は200～50000であることが好ましく、より好ましくは500～20000である。分子量が200未満であると、成形時にガスが発生したり、得られた成形物からのブリードアウト等が生じる場合がある。また、分子量が5000より高いと、層状珪酸塩の層間への挿入が十分でなくなる。

上記の分散性向上剤の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、さらに好

25 ましくは0.02～10質量部である。配合量が0.01質量部未満

では添加効果が小さく、20質量部を超えると樹脂の機械的強度、耐熱性が低下する場合がある。分散性向上剤の配合方法としては、予め層状珪酸塩（D）に含浸させておく方法、水又は有機溶媒存在下で分散性向上剤を混合した後に濾過等により水又は有機溶媒を除去する方法、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の熔融混練時に添加する方法、生分解性ポリエステルの合成時に層状珪酸塩と共に添加する方法等が挙げられる。中でも、予め層状珪酸塩に混合処理しておく方法が好ましく用いられる。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、その特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤等の添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパール、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ、ケナフ等の天然に存在するポリマーやこれ

らの変性品が挙げられる。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物に他の熱可塑性樹脂及び／又は充填剤を混合する方法は、特に限定されるものではなく、通常の加熱熔融後に、例えば、従来より知られている一軸押出機、二  
5 軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いる混練法によって混練するとよい。また、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併用することも効果的である。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、公知の成形方法を用いて各種成形体とすることができる。成形方法としては、射出成形、  
10 プロー成形、押出成形、及び発泡成形から選ばれる１種以上の成形方法を用いることが好ましい。

射出成形法としては、一般的な射出成形法のほか、ガス射出成形、射出プレス成形、発泡射出成形等も採用できる。射出成形時のシリンダ温度は樹脂の $T_m$ （融点）または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると、成形でショートが発生して成形が不安定になり、また、過負荷に陥りやすい。逆に成形温度が高すぎると、脂肪族ポリエステル樹脂が分解し、得られる成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生する。  
15 一方、金型温度は $(T_m - 20^\circ\text{C})$ 以下とする必要がある。生分解性ポリエステル樹脂の耐熱性を高める目的で金型内で結晶化を促進する場合は、 $(T_g + 20^\circ\text{C}) \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$ で所定時間保った後、 $T_g$ 以下に冷却することが好ましく、金型内で結晶化が不要な場合は、直接 $T_g$ 以下に冷却すればよく、その後結晶化が必要な場  
20 合は再度 $T_g \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$ で熱処理することが好ましい。  
25



本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からブロー成形体を製造する際のブロー成形法としては、原料チップから直接成形を行うダイレクトブロー法や、射出成形で得た予備成形体（有底パリソン）にさらにブロー成形を施す射出ブロー成形法、さらには延伸ブロー成形等も採用することができる。また予備成形体成形後に連続してブロー成形を行うホットパリソン法、いったん予備成形体を冷却し取り出してから再度加熱してブロー成形を行うコールドパリソン法のいずれの方法も採用できる。ブロー成形温度は（ $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）～（ $T_m - 20^\circ\text{C}$ ）であることが必要である。ブロー成形温度が（ $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）未満では、成形が困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合がある。逆にブロー成形温度が（ $T_m - 20^\circ\text{C}$ ）を超えると、偏肉が生じたり、粘度低下によりドロダウンス等の問題が発生する。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物から押出成形体を製造する際の押出成形法について述べる。押出成形法としては、Ｔダイ法及び丸ダイ法を適用することができる。押出成形温度は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の融点（ $T_m$ ）または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると、成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすくなる。逆に成形温度が高すぎると、生分解性ポリエステル樹脂（Ａ）が分解し、このため得られる押出成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生する。押出成形により、シートやパイプ等を作製することが出来るが、これらの耐熱性を高める目的で、脂肪族ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上、（ $T_m - 20^\circ\text{C}$ ）以下で熱処理するこ

ともできる。

なお、得られたシートについて、真空成形、圧空成形、及び真空圧空成形等の深絞り成形を施すこともできる。深絞り成形温度及び熱処理温度は、 $(T_g + 20^\circ\text{C}) \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$ であることが好ましい。深絞り温度が $(T_g + 20^\circ\text{C})$ 未満では、深絞りが困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆に深絞り温度が $(T_m - 20^\circ\text{C})$ を超えると、偏肉が生じたり、配向がくずれて耐衝撃性が低下する場合がある。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物から発泡体を製造する際の発泡方法には、一般的な方法全てを適用することができる。例えば、押出機を用いて、樹脂にあらかじめこの樹脂の熔融温度で分解する分解型発泡剤をブレンドしておき、スリット状ノズルから押出してシート状にしたり、丸形ノズルから押出してストランド形状にすることができる。分解型発泡剤の例としては、アゾジカルボンアミドやバリウムアゾジカルボキシレートに代表されるアゾ化合物、 $N, N'$ -ジニトロソペンタメチレンテトラミンに代表されるニトロソ化合物、 $4, 4'$ -オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）やヒドラジカルボンアミドに代表されるヒドラジン化合物、あるいは炭酸水素ナトリウム等の無機系の発泡剤等を挙げることができる。

押出機途中から揮発型発泡剤を注入して発泡させることも可能である。この場合の発泡剤としては、窒素、二酸化炭素、水等の無機化合物や、メタン、エタン、ブタン、ペンタン等の各種炭化水素、フロン化合物、エタノールやメタノール等の各種アルコール類に代表される有機溶媒等を挙げることが出来る。また、あらかじめ樹脂組成物の微粒子を作製し有機溶媒や水等に上記した発泡剤を含浸させ

た後、温度や圧力の変化で発泡させて発泡微粒子を作製する方法も適用できる。

本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、上述の各種成形方法のいずれかを用いることにより、種々の成形品とすることができる。

- 5 成形品の具体例としては、皿、椀、鉢、箸、スプーン、フォーク、ナイフ等の食器、流動体用容器、容器用キャップ、定規、筆記具、クリアケース、CDケース等の事務用品、台所用三角コーナー、ゴミ箱、洗面器、歯ブラシ、櫛、ハンガー等の日用品、植木鉢、育苗ポット等の農業・園芸用資材、プラスチックモデル等の各種玩具類、
- 10 エアコンディショナのパネル、冷蔵庫トレイ、各種筐体等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インパネ、ドアトリム等の自動車用樹脂部品等が挙げられる。

- 流動体用容器の具体例としては、乳製品や清涼飲料水や酒類等の飲料用コップ及び飲料用ボトル、醤油、ソース、マヨネーズ、ケチャップ、食用油等の調味料の一時保存容器、シャンプー・リンス等の容器、化粧品用容器、農薬用容器等が挙げられる。流動体用容器の形態は、特に限定されないが、流動体を収容するためには深さ5 mm以上に成形されていることが好ましい。容器の厚さは、特に限定されないが、強力の点から、0.1 mm以上であることが好ましく、0.1 ~ 5 mmであることがより好ましい。
- 15
- 20

- 本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、シートやパイプに形成することができる。シート、パイプのさらに具体的な用途としては、深絞り成形用原反シート、パッチ式発泡用原反シート、クレジットカード等のカード類、下敷き、クリアファイル、ストロー、農業・園芸用硬質パイプ等が挙げられる。また、シート等を深絞り成
- 25

形することによってさらに、食品用容器、農業・園芸用容器、プリ  
スターパック容器、及びプレススルーパック容器等の深絞り成形品  
が得られる。深絞り成形品の形態は、特に限定されないが、深さは、  
食品、物品、及び薬品等を収容するために2 mm以上とすることが  
5 好ましく、厚さは、強力観点から、50  $\mu$ m以上であることが好ま  
しく、150～500  $\mu$ mであることがより好ましい。食品用容器  
の具体的な例としては、生鮮食品のトレー、インスタント食品容器、  
ファーストフード容器、弁当箱等が挙げられる。農業・園芸用容器  
の具体例としては、育苗ポット等が挙げられる。プリスターパック  
10 容器の具体的な例としては、食品以外にも事務用品、玩具、乾電池等  
の多様な商品群の包装容器が挙げられる。

本発明の樹脂組成物より得られる発泡体は、例えば、包装梱包分  
野ではコンテナ、鉄製コンテナのあて材、緩衝材等に、文具分  
野ではバインダー、カットファイル、カットボックス等に、建築土  
15 木分野ではパーティション用芯材、表示板、緩衝壁材、キャンプ時  
の敷板等に、家電製品分野ではビデオカメラ、カセットの各ケース、  
OA機器ケースの芯材等に、食品分野では生鮮食品用包装容器、菓  
子器、食品用トレイ等に、生活資材用途では玄関マット、トイレマ  
ット、流しマット、浴室マット、家庭植栽マット、病院用マット、  
20 スダレ材、動物の侵入防止フェンス等に、農業資材用途では苗床、  
水耕栽培の種苗基材ケース等に、水産資材用途では漁業網用浮き、  
釣り用浮き、オイルフェンス用浮き、クーラーボックス等に、それ  
ぞれ用いることができる。

本発明によれば、耐熱性、成形性に優れ、かつ耐加水分解性に優  
25 れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物を工業化可能な技術で提供する

ことができる。また、この樹脂を用いて射出成形やブロー成形等の成形が可能であり、過酷な湿熱下での使用や長期保存しても物性が保持される成形体とする事ができる。

## 5 実施例

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。

下記の実施例及び比較例の評価に用いた測定法は、次のとおりである。

### 10 (1) 分子量：

ポリ乳酸の重量平均分子量は、示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）装置（島津製作所社製）を用いて、テトラヒドロフランを溶出液として40℃で測定し、標準ポリスチレン換算で表した。サンプルは、クロロホルムに溶解後、THFで

15 希釈した。

### (2) 曲げ破断強度：

ASTM-790に準じて150mm×10mm×3.2mmの試験片を作製し、変形速度1mm/分で荷重をかけ、曲げ破断強度を測定した。

### 20 (3) メルトフローレート（MFR）：

JIS K7210に従い、附属書A表1のDの条件（荷重21.2N、試験温度190℃）にて測定した。

### (4) 結晶化速度指数（図1参照）：

DSC装置（パーキンエルマー社製Pyris1 DSC）を用  
25 い、試料を20℃から200℃まで昇温速度+500℃/分で昇温

し、その後、200℃で5分間保持し、さらに200℃から130℃まで降温速度-500℃/分で降温し、その後、130℃で保持し結晶化させた。図1のグラフのように、最終的に到達する結晶化度( $\theta$ )を1としたとき、結晶化度が0.5に達した時間を結晶化速度指数(分)として求めた。

(5) カルボキシル末端基量：

樹脂0.15gを塩化メチレン20mlに溶解し、指示薬(フェノールレッド)を加え、0.1N KOH溶液で滴定した。

(6) 射出成形性の評価：

10 射出成形装置(東芝機械社製IS-100E)を用い、離型カップ金型(直径38mm、高さ300mm)に射出成形を行い(成形温度200℃、金型温度110℃)、良好にカップが離型出来るまでの最短のサイクル時間を調べた。

(7) 耐加水分解性評価：

15 恒温恒湿器(ヤマト科学社製IW221型)を用い、ASTM-790に準じた150mm×10mm×3.2mmの試験片及びペレットを、温度60℃、湿度95%の環境下に15~30日間保存し、試験片は曲げ破断強度を測定し、ペレットは50℃で50時間真空乾燥してからMFRを測定した。曲げ破断強度については、当初の  
20 値に対する比率を保持率(%)として評価した。

以下の実施例及び比較例に用いた原料、副原料は次のとおりである。

A. 生分解性ポリエステル樹脂

25 ・樹脂A：ポリ乳酸(重量平均分子量20万、L体99%、D体

1 %、融点 168℃、MFR 3 g / 10 分)

・樹脂 B : 樹脂 A (ポリ乳酸) とテレフタル酸 / アジピン酸 / 1, 4-ブタンジオール共重合体 (融点 108℃、MFR 5 g / 10 分) の 90 / 10 (質量比) のブレンド物。

5 B. 架橋剤

(1) (メタ) アクリル酸エステル化合物

・PEGDM : ポリエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂社製、エチレングリコールの重合度 ; 4)

・EGDM : エチレングリコールジメタクリレート (日本油脂社製)

・DEGDM : ジエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂社製)

(2) 多価イソシアネート化合物

・HMDI : ヘキサメチレンジイソシアネート (ナカライ化学社製)

架橋助剤は、ジ-tert-ブチルパーオキサイド (日本油脂社製) を用いた。

C. 末端封鎖剤

・CDI : N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド (バイエル社製スタバクゾール I)

・CDP : 芳香族ポリカルボジイミド (バイエル社製スタバクゾール P)

・CDC : ポリシクロヘキシル系カルボジイミド (日清紡社製 LA-1)

・EPX : p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル (ナガセ

化成社製デナコール EX-146)

・ EX: エチレングリコールジグリシジルエーテル (ナガセ化成社製デナコール EX-810)

・ OXZ: 2, 2'-m-フェニレンビス (2-オキサゾリン) (東京化成工業社製)

D. 層状珪酸塩

・ SBN-E: 層間イオンがトリメチルオクタデシルアンモニウムイオンで置換されたモンモリロナイト (ホーゲン社製、平均粒径 2.5  $\mu\text{m}$ )

10    ・ MEE: 層間イオンがジヒドロキシエチルメチルドデシルアンモニウムイオンで置換された合成フッ素雲母 (コープケミカル社製、平均粒径 6.3  $\mu\text{m}$ )

#### 実施例 1

15    二軸押出機 (池貝社製 PCM-30、ダイス直径 4 mm $\times$ 3 孔、押出ヘッド温度 210 $^{\circ}\text{C}$ 、ダイ出口温度 190 $^{\circ}\text{C}$ ) に、樹脂 A100 質量部と末端封鎖剤 CDI 0.8 質量部とをドライブレンドしたものをホッパーより供給した。混練機途中から、ポンプを用いて、PEGDM 0.2 質量部と架橋助剤 0.4 質量部とを可塑剤アセチルトリブチルクエン酸 1 質量部に溶解した溶液を注入し、押出し、ペ  
20    レット状に加工し、乾燥して、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性と耐加水分解性の評価結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2 ~ 18、比較例 1 ~ 6

25    生分解性ポリエステル樹脂、架橋剤、層状珪酸塩、及び末端封鎖



剤をそれぞれ表 1 に示す種類と量に変えた。そして、それ以外は実施例 1 と同様にして組成物を得、評価した。その結果を表 1 に示す。実施例 5、6、8、9、11、12、13、比較例 4 における層状珪酸塩の添加方法は、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩をドライブレンドしホッパーから供給する方法を採用した。

#### 実施例 19

実施例 1 ～ 18 で用いたものと同じ二軸押出機に、樹脂 A 100 質量部をホッパーより供給した。そして、混練機途中の第一添加口  
10 （ホッパーに最も近い添加口）から、ポンプを用いて、PEGDM 0.2 質量部と架橋助剤 0.4 質量部とを可塑剤アセチルトリブチルクエン酸 1 質量部に溶解した溶液を注入し、第二添加口より末端封鎖剤 CDI 1.5 質量部をフィーダーで添加し、押出し、ペレット状に加工し、乾燥して、脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得た。その  
15 結果を表 1 に示す。

表 1

主な樹脂組成 (量は質量部を示す)				組成物の物性				成形性	耐加水分解性評価※					
生分解性樹脂	架橋剤	層状遮蔽剤	末端封鎖剤	曲げ 破断 強度 (MPa)	MFR (g/10 分)	結晶化 速度 指数 (分)	加水 分解 速度 (mol/L)		15 日間		30 日間			
種類	種類	量	種類	種類	量	種類	種類	射出 成形 サリ (秒)	曲げ破断強度 (MPa)	保持率 (%)	MFR (g/10 分)	曲げ破断強度 (MPa)	保持率 (%)	MFR (g/10 分)
1 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	0.5	—	58	122.3	94	1.6	117.1	90	2.2
2 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	1.5	—	58	127.0	98	1.4	121.8	94	1.8
3 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	2.0	—	58	129.2	100	1.3	125.4	97	1.5
4 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	8.0	—	59	127.9	100	1.3	126.5	99	1.5
5 A 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	2.0	—	39	107.5	96	1.1	100.8	90	1.8
6 A 100	PEGDM	0.2	MEE	4	CDI	2.0	—	41	103.7	95	1.3	98.3	90	2.0
7 A 100	HMDI	0.05	—	0	CDI	2.0	—	62	129.1	99	1.8	121.3	93	2.5
8 A 100	HMDI	0.05	SBN-E	4	CDI	2.0	—	42	112.0	94	1.7	101.3	85	2.7
9 A 100	HMDI	0.05	MEE	4	CDI	2.0	—	44	106.4	93	1.9	95.0	83	3.1
10 B 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	2.0	—	60	110.7	98	1.6	100.6	89	2.3
11 B 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	CDI	2.0	—	39	106.2	94	1.5	92.7	82	2.4
12 A 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	EPX	2.0	—	40	99.3	90	1.8	83.8	76	3.9
13 A 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	OXZ	2.0	—	40	96.1	85	2.1	78.0	69	4.8
14 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDP	0.5	—	58	126.4	97	1.4	120.6	93	1.7
15 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDP	0.5	—	58	125.1	97	1.4	119.4	93	1.8
16 A 100	PEGDM	0.2	—	0	EX	2.0	—	42	105.1	97	1.2	101.8	94	1.4
17 A 100	EGDM	0.2	—	0	CDI	2.0	—	58	128.4	100	1.2	127.1	99	1.3
18 A 100	EGDM	0.2	—	0	CDI	2.0	—	58	128.0	100	1.2	126.0	98	1.4
19 A 100	PEGDM	0.2	—	0	CDI	3.0	—	58	117.2	90	1.7	102.4	79	3.4
1 A 100	—	0.0	—	0	CDI	1.5	—	600以上	99.8	90	4.5	61.0	55	18.2
2 A 100	PEGDM	0.2	—	0	—	0	—	58	129.9	9	—	—	—	—
3 A 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	—	0	—	39	0.5	0.4	—	—	—	—
4 A 100	HMDI	0.05	—	0	—	0	—	61	8.3	6	—	—	—	—
5 B 100	PEGDM	0.2	—	0	—	0	—	60	5.5	4	—	—	—	—
6 B 100	PEGDM	0.2	SBN-E	4	—	0	—	40	1.3	1	—	—	—	—

※：評価結果における「—」は測定不能であったことを示す。

(曲げ破断強度では、試験片が規定に必要な最低限の強度を有していなかった。MFR ではサンプルがポリマーの性質を失うほど極端に分子量が低下していた。)

※：実施例 19 のみ架橋剤、末端封鎖剤の順に添加し、この 2 種を配合する他の例ではすべて末端封鎖剤、架橋剤の順に添加した。

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 19 においては、結晶化速度が速く、射出成形性に優れた樹脂組成物が得られた。これらの樹脂組成物は、耐加水分解性の評価のために過酷な湿熱下に保存しても、強度等の物性が保持されていることが確認された。

- 5      これに対し、比較例 1 では、架橋剤が添加されていないため、結晶化速度、射出成形サイクルが遅く、成形性に劣っていた。また、耐加水分解性にも劣っていた。

比較例 2 ～ 6 は、末端封鎖剤がまったく添加されていなかったために、耐加水分解性はほとんどなかった。

- 10      さらに、以下のことが明らかであった。

すなわち、実施例 2 と比較例 1 とを対比すると、実施例 2 ではポリ乳酸が PEGDM によって架橋されているため、比較例 1 に対して結晶化速度、射出成形サイクルが著しく速くなっていることがわかる。また、末端封鎖剤は同種同量であるのに耐加水分解性は実施例 2 の方が優れていた。よって単に樹脂を末端封鎖した物より、末端封鎖と架橋を組み合わせた方が高温高湿下での物性保持に優れていることが分かった。

- また、実施例 1 ～ 4 と、比較例 2 を対比すると、実施例 1 ～ 4 は、適正な量の末端封鎖剤によって末端封鎖されているため、耐加水分解性の評価のために高温高湿下で保存しても物性が保持されていることが分かった。また、実施例 1 ～ 4 において末端封鎖剤の添加量を 0.5 ～ 8 質量部と変化させた結果、その添加量に応じて物性の保持率が上昇していることが分かった。

- 実施例 5、6 においては、層状珪酸塩の添加により、他の条件は同一であるが層状珪酸塩を無添加の実施例 3 に対して、さらに結晶

化速度が上昇し、射出成形サイクルが短縮された。また実施例 5 と比較例 3 とは末端封鎖剤の添加の有無が相違するが、実施例 5 では、末端封鎖されているため、耐加水分解性の評価のために高温高湿下で保存しても物性が保持されていた。

- 5 実施例 7 ～ 9 においては、ポリ乳酸をイソシアネート化合物（HMDI）で架橋しても PEGDM で架橋した実施例 3、5、6 と同等の効果を示すことが分かった。

- 10 実施例 10、11 においては、生分解性樹脂がポリ乳酸とテレフタル酸／アジピン酸／1、4－ブタンジオール共重合体のブレンド物であったが、架橋剤の添加、または架橋剤と層状珪酸塩との添加により、結晶化速度、射出成形サイクルは速かった。また比較例 5、6 とは末端封鎖剤の添加の有無が相違するが、末端封鎖の効果により、耐加水分解性の評価のために高温高湿下で保存しても物性が保持されていることが分かった。

- 15 実施例 12、13 は、それぞれ、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物によって末端封鎖したが、耐加水分解性の評価のために高温高湿下で保存しても物性が保持されていることが分かった。

- 20 実施例 14、15 は、実施例 1 に対して末端封鎖剤を CDP、CDC に変更したが、実施例 1 と比べて結晶化速度指数及び射出成形サイクルは同等であり、耐加水分解性は若干向上していた。

実施例 16 は、実施例 1 に対して末端封鎖剤を EX に変更したが、実施例 1 と比べて、結晶化速度指数、射出成形サイクル、耐加水分解性が若干向上していた。

- 25 実施例 17、18 においては、PEGDM に代えてエチレングリコール鎖の短い（メタ）アクリル酸エステル化合物を用いて架橋し

たが、実施例 3 とほぼ同等の物性が得られることが分かった。

実施例 19 は、他の実施例 1 ～ 18 に比べて、架橋剤と末端封鎖剤との添加順序を逆にした。その結果、結晶化速度、射出成形サイクル等は実施例 1 ～ 3 と同等であったが、耐加水分解性は、末端封鎖剤の添加量が多いにも関わらずやや劣っていた。しかしながら、  
5 架橋剤を添加しない比較例 1 に対し耐加水分解性は大幅に改善されており、十分に実用に耐えうる性能を有していた。

## 請 求 の 範 囲

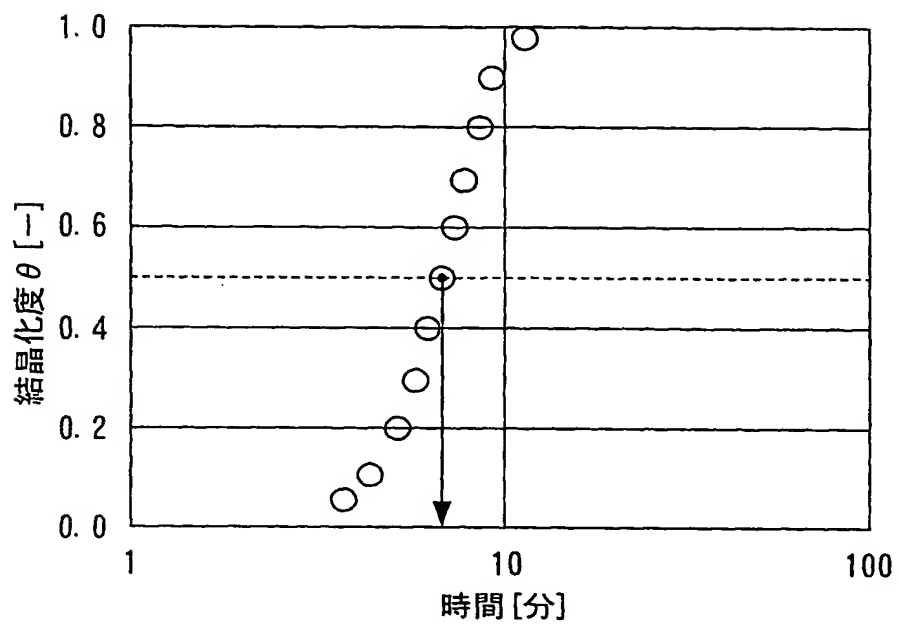
1.  $\alpha$ -及び/または $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂(A)が、(メタ)アクリル酸エステル化合物と多価イソシアネート化合物とから選ばれる1種以上の架橋剤
- 5 (B)により架橋されており、さらに、樹脂(A)のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂(A)100質量部に対して0.01～20質量部の末端封鎖剤(C)により封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
- 10 2. 末端封鎖剤(C)が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物より選ばれる1種以上の化合物である請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
- 15 3. 生分解性ポリエステル樹脂(A)100質量部あたり、架橋剤(B)が0.01～10質量部配合されている請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
4. 生分解性ポリエステル樹脂(A)が、L-乳酸単位、D-乳酸
- 20 単位又はこれらの共重合体あるいは混合物を主体とするものであることを特徴とする請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。
5. 生分解性ポリエステル樹脂(A)100質量部あたり、層状珪酸塩(D)を0.05～30質量部含むものである請求項1記載の脂
- 25 肪族ポリエステル樹脂組成物。

6.  $\alpha$  及び/または  $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とする生分解性ポリエステル樹脂 (A) が、(メタ) アクリル酸エステル化合物と多価イソシアネート化合物とから選ばれる 1 種以上の架橋剤

5 (B) により架橋されており、さらに、樹脂 (A) のカルボキシル基の一部または全部が、樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01 ~ 20 質量部の末端封鎖剤 (C) により封鎖されている脂肪族ポリエステル樹脂組成物を製造するための方法であって、生分解性ポリエステル樹脂 (A) と末端封鎖剤 (C) とを混合し、次いで、この

10 混合物に架橋剤 (B) を混合することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

7. 請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなる成形体または発泡体。

1/1  
FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009300

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/24, C08G63/91, C08J9/04, C08K3/34, C08L67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91, C08J3/24, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-147182 A (Unitika Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims 1, 7, 9 (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-261797 A (Toray Industries, Inc.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claim 1; Par. Nos. [0009], [0015] (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-17037 A (Kanebo, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claim 1; Par. No. [0001] (Family: none)	1-4, 6, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 July, 2004 (14.07.04)

Date of mailing of the international search report  
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009300

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/24、C08G 63/91、C08J 9/04、C08K 3/34、  
C08L 67/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91、C08J 3/24、C08L 67/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-147182 A (ユニチカ株式会社) 2003.05.21、【請求項1】、【請求項7】、【請求項9】 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2001-261797 A (東レ株式会社) 2001.09.26、【請求項1】、段落【0009】、【0015】 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2000-17037 A (鐘紡株式会社) 2000.01.18、【請求項1】、段落【0001】 (ファミリーなし)	1-4、6、7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.07.2004

国際調査報告の発送日

03.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456